

**БАШКИРОВ ДМИТРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ**

**РЕЖИМЫ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА КАУЧУКА СКДН КАК СПОСОБ  
КОНТРОЛЯ И УПРАВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫМ  
РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ СХЕМ ВВОДА ШИХТЫ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Казань 2008

Работа выполнена на кафедре «Процессы и аппараты химической технологии» в Казанском государственном технологическом университете.

Научные руководители

доктор химических наук, профессор  
Дьяконов Герман Сергеевич,  
кандидат технических наук, доцент  
Мануйко Галия Вагизовна

Официальные оппоненты

доктор технических наук, профессор  
Ахмадиев Фаил Габдулбарович  
доктор технических наук, профессор  
Вольфсон Святослав Исаакович

Ведущая организация

ОАО «Казаньоргсинтез» (г.Казань)

Защита состоится 19 декабря 2008 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.06 при Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета, А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан 19 ноября 2008 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000439020

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
д.т.н., профессор

С.И. Поникаров

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность

Совершенствование технологии обработки информации о синтезе полимеров, установление взаимосвязи между свойствами полимеров и режимными параметрами процессов полимеризации является важной проблемой современного направления химической технологии. Поэтому целесообразно провести направленные исследования процесса полимеризации с использованием математической модели, учитывающей основные характеристики процесса и молекулярно-массового распределения получаемого продукта.

Важнейшей характеристикой молекулярной структуры полимеров, определяющей их реологические и физико-механические свойства, является молекулярно-массовое распределение (ММР) по числу мономерных звеньев. Информация о влиянии условий полимеризации и состава катализатора на ММР полимера позволяет выяснить механизм реакции полимеризации, природу активных центров, а также сформулировать подходы для получения широкого набора полимеров с заданными свойствами. Поэтому определение ММР и поиск методов его целенаправленного регулирования является важной задачей научно-технических исследований в области каталитической полимеризации.

Для промышленного процесса синтеза бутадиенового каучука на неодим содержащей каталитической системе (СКДН) имеется ряд нерешенных проблем (зарастание полимером первого реактора, несоответствие качества каучука мировым стандартам), которые могут быть решены технологическими методами.

Молекулярно-массовые характеристики каучука изменяются в широких пределах и зависят от соотношения компонентов каталитической системы, концентраций катализатора и мономера, технологического оформления процесса. Влияние температурного режима на полимеризационные процессы также является важным фактором, определяющим количественные и качественные характеристики получаемых продуктов.

Поэтому исследование совместно протекающих процессов теплообмена и химического превращения на ММР полимера совокупно с моделированием разветвленности (процесса разветвления) макромолекул позволит более четко контролировать свойства каучука.

С целью создания дополнительного рычага регулирования и управления процессом и свойствами получаемого продукта актуальным является моделирование совместно протекающих процессов теплообмена и химического превращения при получении каучука СКДН и расчет необходимых параметров при различных схемах ввода потоков реагентов. Дополнительный ввод шихты в реакторы каскада изменяет материальный и тепловой баланс реакторов. Более того, дробная подача шихты и других реагентов может позволить получить каучук на неодимовом катализаторе со свойствами ранее недоступными для данного процесса.

**Работа выполнялась в рамках государственных программ:**

- Грант Президента РФ №96-15-97179 «Моделирование процессов полимеризации при производстве синтетических каучуков»;
- Грант Президента РФ МК 554.2006.8 «Математическое моделирование и оптимизация процессов растворной и газофазной полимеризации при получении бутадиенового каучука»;
- Грант Министерства образования и науки РФ РНП 2.1.2.15 «Создание теоретических основ для математического моделирования совмещенных процессов теплообмена и химического превращения в реакторах каскада синтеза бутадиенового каучука на кобальт- и неодимсодержащих каталитических системах»
- Грант Российского фонда фундаментальных исследований № 06-08-00167-а «Взаимовлияющие процессы теплообмена и химического превращения при получении бутадиенового каучука на кобальт- и неодимсодержащих каталитических системах».
- Грант Президента РФ МК-4814.2008.8 «Математическое моделирование процессов синтеза полидиенов на литийсодержащих каталитических системах для получения широкого ассортимента каучуков общего назначения с заданными молекулярно-массовыми характеристиками»;

**Цель:**

Исследование влияния режимных параметров процесса растворной полимеризации бутадиена на неодимсодержащей каталитической системе в каскаде реакторов с мешалкой непрерывного действия на молекулярно-массовое распределение и характеристики разветвленности полимера при различных схемах подачи шихты в реакторы каскада на основе математической модели совместно протекающих процессов теплообмена и химического превращения.

**Научная новизна**

- разработана методика расчета ММР каучука СКДН, синтезированного в каскаде реакторов с мешалкой непрерывного действия, при наличии передачи цепи на полимер (путем непосредственного численного решения системы уравнений, вытекающей из кинетической схемы полимеризации, при специальном выборе граничных условий, максимальной длины макромолекул и величины шага вычислений);

- разработана математическая модель совместно протекающих процессов химического превращения и теплообмена при получении каучука СКДН для каскада реакторов смешения непрерывного действия при дополнительном вводе шихты в реакторы каскада, позволяющая определять ММР и характеристики разветвленности полимера;

- выведены соотношения для расчета среднего числа разветвлений на макромолекулу, средней длины основной цепи и боковых ветвей, весовой доли



полимера в боковых ветвях для непрерывного процесса полимеризации в каскаде реакторов с мешалкой при различных схемах ввода шихты;

- исследовано влияние технологических параметров процесса полимеризации (расходов шихты и каталитического комплекса, начальной концентрации мономера и входной температуры шихты, расхода дополнительного потока шихты, его температуры и содержания мономера) на ММР и характеристики разветвленности каучука СКДН для различных схем ввода шихты.

#### **Практическая значимость**

- на основе разработанной математической модели проведено моделирование промышленного процесса синтеза каучука СКДН, определены режимы, обеспечивающие получение каучука с заданными свойствами при максимальной производительности каскада реакторов;

- представленная в работе математическая модель совместно протекающих процессов химического превращения и теплообмена при дополнительном вводе шихты в реакторы каскада, может быть использована для исследования непрерывных процессов синтеза других полимеров в каскаде с любым числом реакторов.

**Апробация работы** Материалы диссертации докладывались и обсуждались на ежегодной научной сессии КГТУ в 2007 и 2008 гг., Международной научной конференции "Polymeric Materials 2006 Halle", Германия, 27-29 сентября 2006 г., XX Международной научной конференции "Математические методы в технике и технологиях ММТТ-20", Ярославль, 28-31 мая 2007, II Международной научной конференции "Современные проблемы прикладной математики и математического моделирования", Воронеж, 11-16 декабря 2007, XXI Международной научной конференции "Математические методы в технике и технологиях ММТТ-21", Саратов, 27-30 мая 2008.

**Публикации** По теме диссертации опубликовано 10 работ.

**Объем работы** Диссертационная работа изложена на 136 страницах машинописного текста и состоит из введения, четырех глав, заключения, приложения и списка литературы. Список использованной литературы включает 125 наименований работ отечественных и зарубежных авторов. Иллюстрационный материал содержит 45 рисунков, 11 таблиц в тексте.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются цели исследований и дается краткий обзор содержания глав диссертации.

**В первой главе** приведен обзор работ отечественных и зарубежных авторов, по теме диссертации. Описаны возможности моделирования процессов полимеризации при производстве синтетических каучуков в каскаде реакторов непрерывного действия. Рассмотрены существующие модели, описывающие процесс растворной полимеризации бутадиена, в том числе и с учетом реакций передачи цепи. Рассмотрены существующие способы расчета ММР и

характеристик разветвленности полимера. На основе анализа литературных источников сформулированы основные задачи исследований, определены научный и практический аспекты диссертационной работы.

**Во второй главе** проведено математическое моделирование процесса синтеза бутадиенового каучука на неодимсодержащей каталитической системе в каскаде реакторов непрерывного действия с учетом разветвленности макромолекул.

Каучук СКДН получается методом анионной полимеризации бутадиена в растворе «нефраса» под действием неодимсодержащей каталитической системы: версатат неодима/диизобутилкалюминийгидрид/этилалюминий сексвихлорид. Процесс полимеризации бутадиена в растворителе «нефрас» в присутствии катализатора осуществляется непрерывным способом в 2-4 полимеризаторах в каскаде. Каждый полимеризатор представляет собой аппарат, снабженный геликоидальной мешалкой и рубашкой для охлаждения. Температура в последнем реакторе может достигать 110°C.

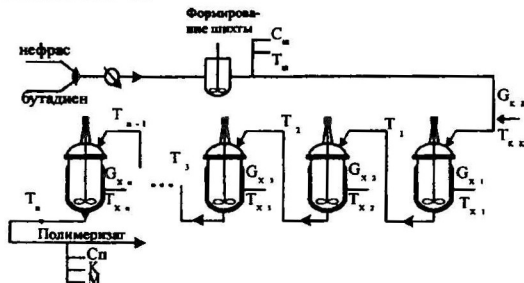


Рис.1. Технологическая схема процесса растворной полимеризации бутадиена на неодимсодержащем катализаторе.

На основе анализа механизма процесса по литературным источникам и экспериментальным данным была разработана кинетическая схема процесса полимеризации бутадиена на неодимсодержащей каталитической системе. Основываясь на законах кинетики полимеризационных процессов, перешли от кинетической схемы к системе, состоящей из практически бесконечного числа дифференциальных уравнений, описывающей процесс полимеризации бутадиена на неодимовом катализаторе в каскаде реакторов непрерывного действия.

$$\begin{aligned}
 \frac{dM_k}{dt} &= \frac{M_{k-1} - M_k}{\tau} - k_{p,k} M_k I_0, \\
 \frac{dAl_k}{dt} &= \frac{Al_{k-1} - Al_k}{\tau} - k_{i,k} Al_k I_0, \\
 \frac{dR_k(b,i,l)}{dt} &= \frac{R_{k-1}(b,i,l) - R_k(b,i,l)}{\tau} - ik_{p,k} M_k \frac{dR_k(b,i,l)}{dl} + \\
 &\quad + k_{p,k} I_0 (R_k(b-1,i-1,l) - R_k(b,i,l)) + \\
 &\quad + (k_{p,k} M_0 x_k + k_{p,k} + k_{m,k} M_k + k_{i,k} Al_k) \times ((i+1)R_k(b,i+1,l) - iR_k(b,i,l)) + \\
 &\quad + \frac{I_0}{\tau} \delta_{k,1} \delta_{b,0} \delta_{i,1} \delta(l) + (k_{p,k} + k_{m,k} M_k + k_{i,k} Al_k) I_0 \delta_{k,1} \delta_{b,0} \delta(l) \\
 &\quad k=1,2,\dots; \quad i,b=0,1,2,\dots; \quad 0 \leq l < \infty
 \end{aligned} \tag{1}$$

где  $R_k(b, i, l)$  - концентрация макромолекул с числом разветвлений  $b$ ,  $i$  активными центрами и  $l$  мономерными звеньями в  $k$ -ом реакторе каскада,  $k_{p,k}$ ,  $k_{im,k}$ ,  $k_{Al,k}$ ,  $k_{rp,k}$ ,  $k_{sp,k}$  - константы скорости роста, передачи цепи на мономер, алюминийорганическое соединение, полимер и спонтанной передачи цепи в  $k$ -ом реакторе соответственно;  $\delta_{ij}$  - символ Кронекера,  $\delta(l)$  - обобщенная функция Дирака.

Дифференциальные уравнения (1) для концентрации макромолекул  $R_k(b, i, l)$  в  $k$ -ом реакторе каскада содержат члены, описывающие увеличение длины макромолекул в результате роста, изменение числа активных центров, принадлежащих данным макромолекулам, из-за реакций передачи цепи, образование коротких цепей при передаче и мгновенном реинициировании, а также входные и выходные потоки. Уравнения (1) записаны в приближении длинных цепей, применяемом для высокомолекулярных полимеров.

Данная система уравнений (1) совместно с уравнениями теплового баланса является математической моделью рассматриваемого процесса и решается непосредственно численно.

Из системы уравнений (1) были выведены выражения для основных характеристик разветвленности: среднего числа разветвлений на макромолекулу  $\rho_{b,k}$  длины основной цепи  $L_0$  и боковых ветвей  $L_s$ , весовой доли полимера в боковых ветвях  $\omega_{b,k}$  в  $k$ -ом реакторе каскада.

Численные эксперименты по полученным выражениям показали, что при увеличении расхода каталитического комплекса среднее число разветвлений растет, а весовая доля полимера в боковых ветвях падает. Т.е. увеличение количества инициатора в системе приводит к образованию разветвленных макромолекул с короткими боковыми ветвями (рис. 2). Увеличение входной температуры приводит к росту конверсии на выходе из аппарата, при этом средние молекулярно-массовые характеристики снижаются вследствие увеличения интенсивности передач, что подтверждается расчетами - ростом среднего числа разветвлений на макромолекулу  $\rho_{b,k}$  и снижением средней весовой доли полимера в боковых ветвях  $\omega_{b,k}$  (рис. 3).

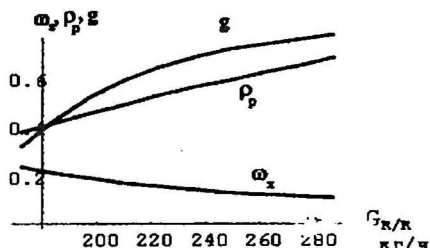


Рис. 2. Зависимость  $G$ -фактора, весовой доли полимера в боковых ветвях  $\omega_{b,k}$ , среднего числа разветвлений на макромолекулу  $\rho_{b,k}$  от расхода кат. комплекса.

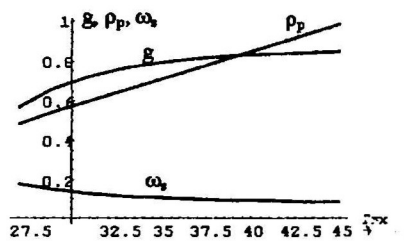


Рис. 3. Зависимость  $G$ -фактора, весовой доли полимера в боковых ветвях  $\omega_{b,k}$ , среднего числа разветвлений на макромолекулу  $\rho_{b,k}$  от входной температуры смеси.

Из рисунка 4 видно, что с увеличением расхода шихты средние длины основной цепи и боковых ветвей растут, что связано с увеличением концентрации мономера в системе, приходящегося на единицу катализатора.

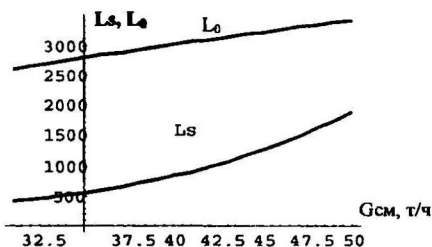


Рис. 4. Зависимость средней длины основной цепи  $L_0$  и боковых ветвей  $L_s$  от расхода шихты.

**В третьей главе** проведен расчет функции ММР, на основе математической модели построены молекулярно-массовые распределения полимера, полученного в каскаде реакторов идеального смешения. Теоретически исследовано влияние реакции передачи и условий полимеризации на изменение молекулярно-массового распределения (ММР) продуктов полимеризации.

При отсутствии передачи цепи на полимер ( $k_{tpk} = 0$ ) систему уравнений (1) можно решить аналитически. При наличии передачи цепи на полимер обычно вводят производящую функцию, получают для нее уравнение. Затем, дифференцируя необходимое число раз уравнение для производящей функции, получают формулы для расчета моментов ММР. Аналитическое решение, то есть фактически полное ММР, при произвольных интенсивностях передачи цепи получить не удастся.

Поэтому система уравнений (1) решается численно и на основе численного решения строится функция распределения макромолекул по числу мономерных звеньев на выходе из  $k$ -го реактора каскада при наличии передачи цепи на полимер и при произвольном распределении температур по реакторам каскада.

Функция молекулярно-массового распределения определена следующим образом:

$$f_w(\ell) = \ell \frac{\sum_i R(i, \ell)}{\int_0^\infty \sum_i \ell R(i, \ell) d\ell}.$$

Известно, что численные методы решения системы дифференциальных уравнений являются приближенными. Чтобы убедиться, что решения системы дифференциальных уравнений для концентрации макромолекул  $R_{ik}(l)$  получены с приемлемой точностью, определялась относительная погрешность:

$$\Delta_k = |\mu_{1k} - M_0 x_k| / (M_0 x_k), \quad \text{где } \mu_{1k} = \int_0^{N_k} \left( \sum_{i=0}^{N_k} R_{ik}(l) \right) dl.$$

Такая проверка основана на том, что первый момент ММР  $\mu_{1k}$  равен концентрации образовавшегося полимера:  $\mu_{1k} = M_0 x_k$ . Правильный выбор длины цепи  $N_k$  и величины шага вычислений позволяет обеспечить необходимую точность вычислений  $\Delta_k < \varepsilon$ . Кроме того, программа для построения функций распределения  $R_k(l)$  апробирована на частных случаях, когда отлична от нуля только одна из интенсивностей спонтанной передачи цепи или передачи цепи на мономер, для которых получены аналитические решения уравнений (1). Функции распределения, построенные численно и по аналитическим формулам, практически совпадают ( $\varepsilon \leq 0.02$ ).

Важной задачей является установление взаимосвязи между свойствами полимеров и режимными параметрами процесса. Решить эту задачу позволяет использование математической модели, учитывающей основные характеристики процесса и ММР получаемого продукта. В этой связи были проведены численные эксперименты по разработанной математической модели, исследовано влияние технологических параметров на ММР полимера и, как следствие, на молекулярно-массовые характеристики.

Увеличение входной температуры приводит к увеличению интенсивности передачи цепи, в результате чего увеличивается доля низкомолекулярной фракции и коэффициент полидисперсности (см. рис.5).

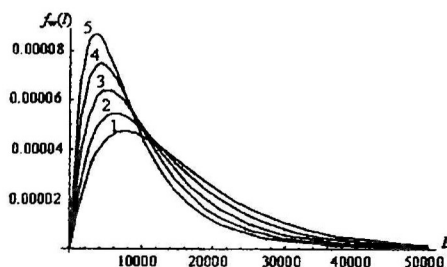


Рис.5. ММР на выходе из третьего реактора каскада при различной входной температуре; кривая 1 –  $T^{вх} = 20^\circ\text{C}$ , 2 –  $30^\circ\text{C}$ , 3 –  $40^\circ\text{C}$ , 4 –  $50^\circ\text{C}$ , 5 –  $60^\circ\text{C}$ .

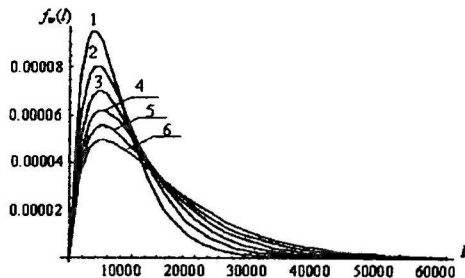


Рис.6. ММР на выходе из третьего реактора каскада при различной начальной концентрации мономера; кривая 1 –  $M_0 = 5\%$  масс., 2 –  $6\%$  масс., 3 –  $7\%$  масс., 4 –  $8\%$  масс., 5 –  $9\%$  масс., 6 –  $10\%$  масс.

Увеличение концентрации инициатора приводит к росту низкомолекулярной и снижению высокомолекулярной фракций, соответственно ММР смещается влево, коэффициент полидисперсности растет. При этом характеристическая вязкость полимеризата возрастает.

Увеличение концентрации мономера приводит к незначительному росту коэффициента полидисперсности. Из рисунка 6 видно, что ММР расширяется: увеличивается доля высокомолекулярной фракции, низкомолекулярной – снижается.

Коэффициент полидисперсности и хладотекучесть полимера находятся в определенной зависимости. Уменьшая хладотекучесть необходимо, чтобы полидисперсность изменялась незначительно. На производстве эта проблема

решается чисто механически: конечный продукт (полимер) поступающий из различных батарей (с различным количеством реакторов) просто смешивают, тем самым усредняют молекулярно-массовые характеристики.

Были проведены численные эксперименты по сложению функций ММР полимеров, полученных при различных режимах проведения процесса, и, следовательно, различными характеристиками, которые подтвердили тенденцию к усреднению молекулярно-массовых характеристик конечного (суммарного) продукта по отношению к компонентам (слагаемым), о чем, например, свидетельствуют графики ММР для батарей с различными входными температурами (рис.7) и начальными концентрациями мономера (рис.8).

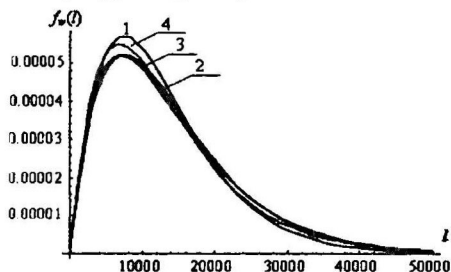


Рис.7. Функции ММР для каскадов реакторов с различными входными температурами и суммарная ММР; кривая 1 –  $T^{\text{вх}} = 30^{\circ}\text{C}$ , 2 –  $40^{\circ}\text{C}$ , 3 –  $50^{\circ}\text{C}$ , 4 – суммарная ММР.

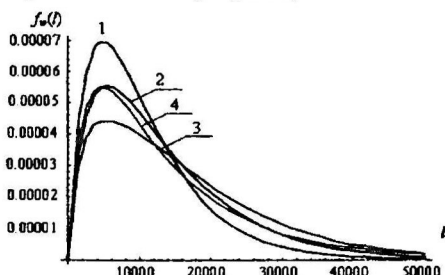


Рис.8. Функции ММР для каскадов реакторов с различными концентрациями мономера и суммарная ММР; кривая 1 –  $M_0 = 7\%$  масс., 2 –  $9\%$  масс., 3 –  $11\%$  масс., 4 – суммарная ММР.

Также было проведено сравнение рассчитанной по предложенной модели функции ММР и измеренной с помощью гелъпроникающей хроматографии (рис. 9). В результате чего было выяснено, что расчетная функция ММР хорошо описывает экспериментальные данные – относительная погрешность не превысила 15%. К тому же данное сравнение проводилось для экспериментальных данных полученных после смешения каучука на выходе из 7 батарей с различными режимами.

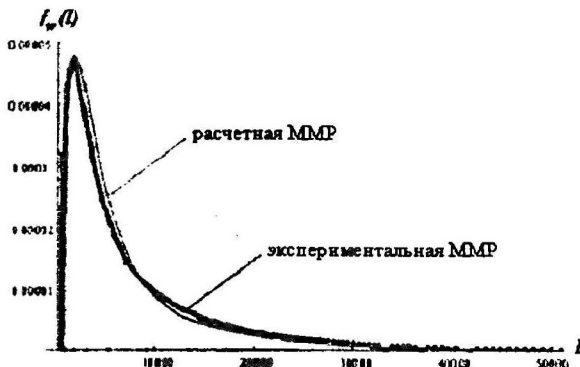


Рис. 9. Сравнение экспериментальной и расчетной функций ММР

**В четвертой главе** проведено математическое моделирование совместных протекающих процессов теплообмена и химического превращения при синтезе бутадиенового каучука на неодимсодержащей каталитической системе в каскаде реакторов непрерывного действия при дробной подаче шихты.

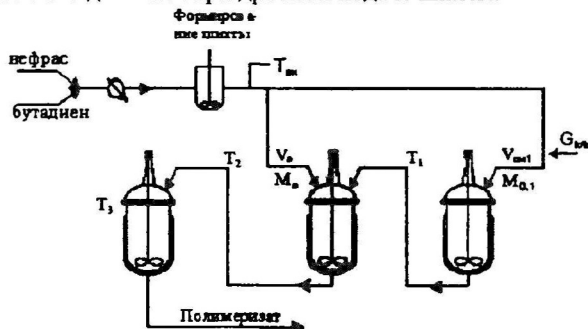


Рис.10. Технологическая схема процесса полимеризации бутадиена на неодимсодержащем катализаторе при раздельной подаче шихты.

Рассматривается непрерывный процесс полимеризации бутадиена на неодимсодержащей каталитической системе в каскаде из трех реакторов идеального смешения объемом  $V$ . Пусть шихта подается в первый реактор каскада с объемным расходом  $V_{см1}$  и начальной концентрацией мономера  $M_{0,1}$ . Во второй по ходу реактор вводится дополнительный поток шихты с объемным расходом  $V_a$  и с концентрацией мономера  $M_a$ . Далее вся реакционная масса переходит в третий реактор. Уравнения для концентрации мономера в первом и третьем реакторе будут такими же, как и при стандартной схеме ввода (система (1)), а для второго реактора примет вид:

$$\frac{dM_2}{dt} = \frac{M_{0,2}}{\tau_2} - \frac{M_2}{\tau_2} - k_{p,2} M_2 I_0 \frac{\tau_2}{\tau_1},$$

где  $I_0$  – начальная концентрация инициатора;  $M_{0,2} = (V_{см1} M_1 + V_a M_a) / (V_{см1} + V_a)$  – концентрация мономера на входе во второй аппарат каскада,  $M_1$  – концентрация мономера в первом аппарате каскада,  $\tau_1 = V / V_{см1}$ ,  $\tau_2 = V / (V_{см1} + V_a)$  – время пребывания в первом и во втором аппарате соответственно.

Основываясь на идентифицированной ранее кинетической схеме, записываем уравнения для концентрации макромолекул длины  $l$  с  $i$  активными центрами  $R_{i,1}(l)$ , которые для первого и третьего реакторов останутся прежними (см. систему(1)). Уравнения для 2-го реактора претерпят некоторые изменения:

$$\begin{aligned} \frac{dR_{i,2}(l)}{dt} = & \frac{R_{i,1}(l)}{\tau_1} - \frac{R_{i,2}(l)}{\tau_2} - ik_{p,2} M_{0,2} (1-x_2) \frac{\partial R_{i,2}(l)}{\partial l} + k_{tp,2} I_0 \frac{\tau_2}{\tau_1} l (R_{i-1,2}(l) - R_{i,2}(l)) + \\ & + (k_{tp,2} (M_{0,1} x_1 + M_{0,2} x_2) + k_{sp,2} + k_{tm,2} M_{0,2} (1-x_2) + k_{LA1,2} Al_1) \times ((i+1) R_{i+1,2}(l) - i R_{i,2}(l)) + \\ & + (k_{sp,2} + k_{tm,2} M_{0,2} (1-x_2) + k_{LA1,2} Al_2) l_0 \frac{\tau_2}{\tau_1} \delta(l) \end{aligned} \quad (2)$$

Совместно с уравнениями для концентрации макромолекул для описания процесса полимеризации в реакторах каскада необходимо учитывать изменение температуры по реакторам каскада в результате экзотермичности реакции полимеризации бутадиена. Тепловой баланс для второго реактора каскада с учетом ввода дополнительного потока шихты во второй по ходу аппарат будет иметь следующий вид:

$$\frac{dT_2}{dt} = \frac{T_1 - T_a}{\tau_1} + \frac{T_a - T_2}{\tau_2} + \frac{(-\Delta H)k_{p,2}M_{0,2}(1-x_2)M_0 \frac{\tau_2}{\tau_1} m_m}{c_{см2} \rho_{см2}} - \frac{G_x c_x}{(G_{см1} + G_x) c_{см2}} \left( 1 - e^{-\frac{k_{tr} F}{G_x c_x}} \right) (T_2 - T_x), \quad (3)$$

где  $c_{см2}$  - теплоемкость смеси во 2-м реакторе;  $c_x$  - теплоемкость единицы объема хладагента;  $F$  - поверхность теплопередачи;  $G_{см1}$  и  $G_x$  - массовые расходы смеси в первом аппарате и хладагента в рубашки реакторов;  $G_a$  - массовый расход добавки шихты во второй аппарат;  $K_{т2}$  - коэффициент теплопередачи во 2-м реакторе;  $M_{0,2}$  - концентрация мономера на входе во 2-й аппарат;  $\Delta H$  - тепловой эффект реакции полимеризации;  $\rho_{см2}$  - плотность смеси во 2-м реакторе;  $T_1, T_2$  - текущие температуры в 1-м и 2-м реакторе;  $T_a$  - температура добавки шихты во второй аппарат;  $T_x$  - температура хладагента на входе в рубашки аппаратов;  $m_m$  - молекулярная масса мономера.

Система уравнений для концентрации мономера, АОС и макромолекул совместно с уравнениями теплового баланса является математической моделью совместно протекающих процессов теплообмена и химического превращения при синтезе каучука СКДН при раздельной подаче шихты по аппаратам каскада и решается численно.

Полученные выражения для концентрации макромолекул используются при построении функции молекулярно-массового распределения макромолекул по длине цепи для любого реактора каскада. На основе полученной функции молекулярно-массового распределения макромолекул по длине цепи делаются выводы о влиянии тех или иных параметров процесса на характеристики конечного продукта.

Также для данного случая были выведены выражения для характеристик разветвленности, таких как длина основной цепи, среднее число разветвлений на макромолекулу, весовая доля полимера в боковых ветвях.

С помощью построенной математической модели, а также с использованием рассчитанной ММР проведен анализ влияния расхода добавки шихты во второй аппарат каскада, точнее соотношения расходов  $V_d/V_{см1}$  на молекулярно-массовые характеристики и коэффициент полидисперсности конечного полимера при различных технологических параметрах процесса (таких как массовый расход каталитического комплекса  $G_{k/k}$ , концентрация мономера  $conz$ , входная температура шихты  $T_{ш}$  и температура добавочного потока  $T_a$ ).

С увеличением расхода добавочного потока шихты средние молекулярно-массовые характеристики снижаются, причем данная тенденция усиливается с ростом температуры входного потока шихты (рис. 11). Аналогично ведут себя



молекулярно-массовые характеристики с ростом расхода каталитического комплекса (рис. 12).

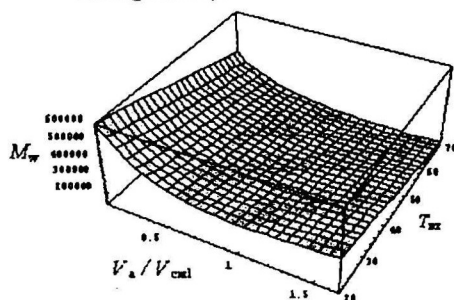


Рис. 11. Зависимость средневесовой молекулярной массы от соотношения расходов  $V_a/V_{cat}$  и входной температуры шихты  $T_{in}$ .

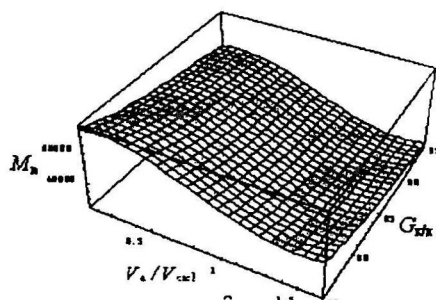


Рис. 12. Зависимость среднечисленной молекулярной массы от соотношения расходов  $V_a/V_{cat}$  и расхода каталитического комплекса  $G_{cat}$ .

Рост концентрации мономера во входном потоке приводит к увеличению молекулярно-массовых характеристик, но тот же самый эффект может быть достигнут снижением соотношения расходов  $V_a/V_{cat}$  (рис. 13). При рассмотрении влияния добавочного потока шихты на молекулярно-массовые характеристики наблюдалось незначительное падение, что связано с влиянием температуры данного потока на температурный режим во втором аппарате (рис. 14).

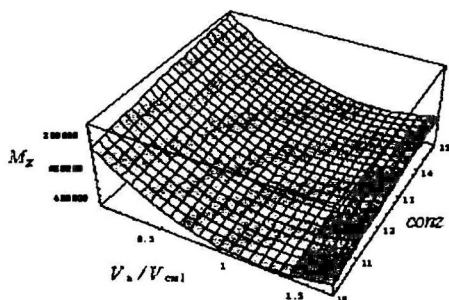


Рис. 13. Зависимость среднеседиментационной молекулярной массы от соотношения расходов  $V_a/V_{cat}$  и концентрации мономера в шихте  $conz$ .

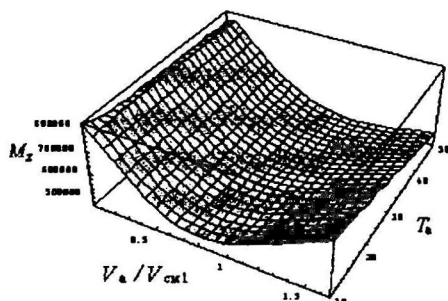


Рис. 14. Зависимость среднеседиментационной молекулярной массы от соотношения расходов  $V_a/V_{cat}$  и температуры добавки  $T_a$ .

Исходя из проведенных исследований, можно сделать вывод, что основное влияние на молекулярно-массовые характеристики оказывает изменяющаяся в результате добавки шихты температура во 2-ом аппарате.

Приведенные графики достаточно полно отражают зависимость молекулярно-массовых характеристик конечного продукта от режимных параметров (условий ведения процесса), что в свою очередь позволяет выбрать

наиболее подходящий режим в соответствии с поставленными целями и задачами. Более того, подобные схемы раздельной подачи позволяют получить каучук на неодимовом катализаторе с новыми для данного процесса свойствами.

Таким образом, проведено моделирование процесса синтеза каучука СКДН в каскаде реакторов непрерывного действия при дополнительном вводе шихты с варьируемыми входными параметрами во второй реактор каскада. Данная модель может быть использована при большем числе реакторов в каскаде с произвольным вводом дополнительного потока в любой реактор каскада. Кроме того, данная модель позволяет в зависимости от требований производства и заказчиков рассчитывать дополнительные параметры получаемого полимера при включении в модель дополнительных математических модулей. Предлагаемая математическая модель работает в широком диапазоне изменения входных параметров.

Внедрение научных положений и выводов данной работы позволили определить рациональные режимы синтеза каучука СКДН с заданным комплексом свойств для реального промышленного процесса на ОАО «Нижекасканефтехим». Представленные в работе формулы для расчета разветвленности и ММР каучука СКДН могут быть использованы при математическом описании непрерывных процессов синтеза других полимеров в каскаде с любым числом реакторов и различным технологическим оформлением.

### **ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ**

1. Разработаны математические модели и проведено математическое моделирование процесса синтеза полибутадиена на каталитической системе версатат неодима/диизобутилалюминийгидрид/этилалюминий сексвихлорид в каскаде реакторов непрерывного действия с учетом разветвленности для различных схем ввода шихты.
2. Выведены уравнения материального баланса реагентов и теплового баланса реакторов с раздельной подачей шихты по реакторам каскада.
3. Получено численное решение математической модели – системы дифференциальных уравнений для концентраций мономера, сокатализатора и полимера совместно с тепловым балансом – относительно концентраций макромолекул в реакционной системе для различных схем ввода шихты.
4. Разработана методика расчета функции молекулярно-массового распределения для различных схем ввода шихты.
5. Получены соотношения для расчета средней длины основной цепи, средней длины боковых ветвей, весовой доли полимера в боковых ветвях для k-ого реактора каскада для различных схем ввода шихты.
6. Проанализировано влияние режимных параметров на ММР и молекулярно-массовые характеристики конечного продукта, полученные с помощью ММР с учетом долей низко- и высокомолекулярной фракций для различных схем ввода шихты.

7. Проведено моделирование усреднения молекулярно-массовых характеристик полимера, полученного путем смешения полимеризата из батарей с различными режимами проведения процесса.
8. Определены рациональные режимы синтеза каучука СКДН при раздельной подаче шихты при заданном качестве синтезируемого полимера без потерь производительности каскада реакторов.


#### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ**

1. Дьяконов, Г.С. Определение оптимальных режимных параметров технологического процесса синтеза СКДН с целью получения полимера с заданными характеристиками разветвленности / Г.С. Дьяконов, Г.А. Аминова, Г.В. Мануйко, Д.В. Башкиров // Инженерно-физический журнал. – 2007. Т.80. №2. – С. 55-62.
2. Аминова, Г.А. Анализ молекулярно-массового распределения и основных характеристик разветленности полимера при синтезе каучука на неодимсодержащем катализаторе в каскаде реакторов непрерывного действия / Г.А. Аминова, Г.В. Мануйко, Г.С. Дьяконов, Д.В. Башкиров // Химическая промышленность сегодня. – 2007. – № 12. – С. 36-44.
3. Башкиров, Д.В. Влияние режимных параметров технологического процесса синтеза каучука СКДН на характеристики разветленности полимера / Д.В. Башкиров, Г.А. Аминова, Г.В. Мануйко, Г.С. Дьяконов // Теоретические основы химической технологии. – 2008. Т. 42. №1. – С. 1-7.
4. Мануйко, Г.В. Расчет молекулярно-массового распределения полимера, полученного в каскаде реакторов, с учетом передачи цепи на полимер / Г.В. Мануйко, Г.А. Аминова, Г.С. Дьяконов, Д.В. Башкиров // Теоретические основы химической технологии. 2008. Т. 42. №2. – С.1-4.
5. Дьяконов, Г.С. Исследование влияния передачи цепи на функцию молекулярно-массового распределения диенового каучука на неодимсодержащей каталитической системе / Г.С. Дьяконов, Г.А. Аминова, Г.В. Мануйко, Д.В. Башкиров // Инженерно-физический журнал, 2008. – Т.81, № 6. – С. 1-5.
6. Аминова, Г.А. Анализ молекулярно массового распределения полимера при синтезе каучука СКДН / Г.А. Аминова, В.В. Бронская, Г.С. Дьяконов, Д.В. Башкиров // Сб. трудов XX Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях» (ММТТ-20). –Ярославль, 2007.– Т.5. – С.129.
7. Дьяконов, Г.С. Расчет молекулярно-массового распределения каучука СКДН / Г.А. Аминова, Т.В. Игнашина, Д.В. Башкиров // Сб. трудов II Международной научной конференции «Современные проблемы прикладной математики и математического моделирования». – Воронеж, 2007.– С.66.
8. Дьяконов, Г.С. Исследование молекулярно-массового распределения полимера при синтезе каучука СКДН / Г.С. Дьяконов, Г.А. Аминова, В.В. Бронская, Д.В. Башкиров // Сб. трудов Всероссийской конференции «Молодые ученые и инновационные химические технологии (У.М.Н.И.К.)». – Москва, 2007.– С.115.
9. Мануйко, Г.В. Расчет и анализ молекулярно-массового распределения каучука СКДН / Г.В. Мануйко, Г.С. Дьяконов, Г.А. Аминова, В.В. Бронская, Д.В. Башкиров // Сб.

10  
трудов XXI Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях» (ММТТ 21).— Саратов, 2008. — С.85.

10. Ismagilova, A.I. Study of the kinetics of the butadiene polymerization process using cobalt and neodymium containing catalytic systems taking into account heat exchange and hydrodynamics in the system / A.I. Ismagilova, G.A. Aminova, D.V. Bashkirov, G.S. Diakonov // Polymeric Materials 2006 Halle/Germany, 2006. — P.114.

Соискатель  
Тираж 80 экз.  
Казанский государственный технологический университет  
Офсетная лаборатория



Д.В.Башкиров  
Заказ 330